

**POLARIZABLE FILM AND ITS PRODUCTION AND WAVEGUIDE TYPE OPTICAL DEVICE FORMED BY USING THE SAME**

**Patent number:** JP8184701  
**Publication date:** 1996-07-16  
**Inventor:** ANDO SHINJI; SAWADA TAKASHI  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE  
**Classification:**  
- **International:** G02B1/08; G02B5/30; G02B6/12  
- **European:**  
**Application number:** JP19940336935 19941227  
**Priority number(s):** JP19940336935 19941227

**Abstract of JP8184701**

**PURPOSE:** To provide a polarizable film which is easily producible and workable, has excellent heat resistance, moisture resistance, flexibility and mechanical strength and is usable for near IR light and a waveguide type optical device of high performance into which this film is built. **CONSTITUTION:** This polarizable film is composed of a polyimide and metallic particulates dispersed therein. This process for production of the polarizable film comprises dissolving any of an inorg. metallic compd. soluble in an org. solvent, an org. metallic compd., a complex of the inorg. compd. and the org. compd. or the complex of the org. metal compd. and the org. compd. into a polyamide acid soln. synthesized of a tetracarboxylic acid or its deriv. and diamine and thermally imidizing this soln. by a stage including film making and uniaxial stretching or applying the soln. on a substrate having anisotropy and thermally imidizing the coating. This waveguide type optical device is formed by inserting the film into a waveguide.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-184701

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 B 1/08  
5/30  
6/12

G 0 2 B 6/ 12

N

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平6-336935

(22) 出願日

平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 澤田 孝

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 偏光性フィルムとその製造方法及びこれを用いた導波型光デバイス

(57) 【要約】

【目的】 製造と加工が容易で、耐熱性、耐湿性、柔軟性、機械的強度に優れ、しかも近赤外光に対して使用することのできる偏光性フィルムとそれを組込んだ高性能の導波型光デバイスを提供する。

【構成】 ポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成される偏光性フィルム。テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを製膜、一軸延伸を含む工程で熱イミド化するか、異方性を持つ基板に塗布して熱イミド化する偏光性フィルムの製造方法。該フィルムが導波路に挿入されている導波型光デバイス。

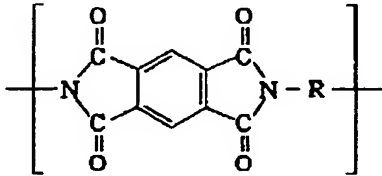
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを特徴とする偏光性フィルム。

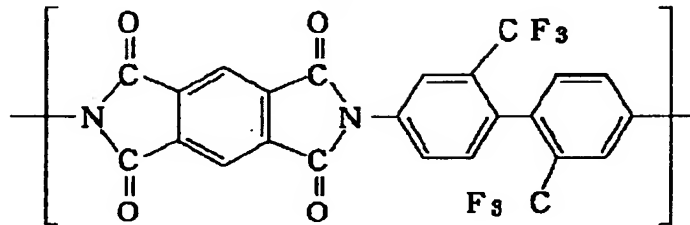
【請求項2】 下記一般式(化1)：

【化1】



10

\*



で表される繰り返し単位を有するポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを特徴とする偏光性フィルム。

【請求項4】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを製膜、一軸延伸後、金属枠等で固定した状態で熱イミド化することを特徴とする偏光性フィルムの製造方法。

【請求項5】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを製膜後、一軸方向に延伸しながら熱イミド化することを特徴とする偏光性フィルムの製造方法。

【請求項6】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを製膜後、一軸方向のみを金属枠等で固定した状態で熱イミド化することを特徴とする偏光性フィルムの製造方法。

【請求項7】 テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを面内に熱膨脹率異方性を持つ基板に塗布し、それを熱イミド化することを特徴とする偏光性フィルムの製造方法。

【請求項8】 基板上に作製された光導波路により構成

50

2

\* (式中、Rはベンゼン環を含む2価の有機基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを特徴とする偏光性フィルム。

【請求項3】 下記一般式(化2)：

【化2】

される導波型光デバイスにおいて、請求項1～3のいずれかに記載の偏光性フィルムが、光導波路の長手方向に対して垂直あるいは垂直に近い角度で該導波路に挿入されていることを特徴とする導波型光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は偏光性フィルムとその製造方法及びこれを用いた導波型光デバイスに関し、特に加工性、耐熱性、経済性に優れ、近赤外光に対しても有効なプラスチック系の偏光性フィルムとその製造方法及びこれを組込んだ導波型光デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報通信の容量拡大と通信コストの低減化のために、光通信システムの高度化が望まれている。そのための有力な方法として、光波長多重方式や光クロスコネクト方式が挙げられる。これらのシステムにおいて、その長距離伝送の部分では従来から用いられてきた光ファイバや、近年研究開発が盛んな光ファイバアンプが使われ、またノードの部分では、光信号を光のまま処理する光導波回路が用いられようとしている。これらの新しいシステムは、既に実験室レベルでの動作確認が行われ、今後の実用化に向けて研究開発が着実に進められている。中でも石英系の光導波路を用いた導波型光デバイスは、光損失が少なく実用的な光受動部品として大いに期待されている。この導波型光デバイスにおいて、導波する光の水平偏波成分(TE光)又は垂直偏波成分(TM光)の一方を優先的に透過し、他方を減衰させあるいは透過させない「偏光子」の機能を持った導波路部品がしばしば必要となる。この偏光子は一般的に、高分子のような可とう性を持つ材料で構成されている場合は「偏光性フィルム」、無機結晶性材料のような可とう性を持たない材料で構成されている場合は「偏光板」

と呼ばれている。また、水平偏波成分 (TE光) とは光導波路基板に対して水平方向の電界を持つ導波光の成分、垂直偏波成分 (TM光) とは基板に対して垂直方向の電界を持つ導波光の成分を指している。導波型光デバイスに組込んで使用することのできる偏光板としては、ラミボールと呼ばれるシリコンとアルミニウムの交互多層膜が知られている (S. カワカミ (S. Kawakami)、アプライド オプティクス (Applied Optics)、第22巻、第2426~2428頁 (1983))。これはシリコンの基板上にシリコンとアルミニウムの薄膜を厚さ数十nmで交互に積層した後、積層面に垂直な方向に厚さ数十 $\mu\text{m}$ となるように切り出したものであり、最高で60dBと非常に高い消光比を有している。単一基板上に作製される導波型光デバイスは、それ自体が一つの部品として使用されるにとどまらず、他の光導波回路や電気回路と共に同一基板上に組合せ「光電子混載実装配線板」として使用される。これらの複合光部品の作製工程には約260℃のハンダ工程や一時的に300℃を超える工程が存在するため、使用されるすべての材料に350℃程度の耐熱性が要求されている。ラミボールは耐熱性、耐湿性に優れ、安定した光学特性を示すことから、上記の複合光部品に組込んだ場合も、その高信頼性に寄与することができる。但し、シリコンとアルミニウムの薄膜を厚さ数十nmで交互に積層するため作製に長い時間がかかること、各層の厚さをナノメートルの精度で精密に制御できる高性能の製膜装置が必要なこと、積層後、基板面に垂直な方向に厚さ数十 $\mu\text{m}$ で切り出し、更に表面を精密に研磨する必要があること等から、大量生産ができず高価であるという短所を有している。また、得られたラミボールは割れやすいため、切り出しや研磨には困難が伴い、出来上がったラミボールを光導波路に挿入、固定する際にも取扱いに細心の注意を要する。これ以外の偏光板としては、ハロゲン化銅を含有するガラスを延伸した後、還元することにより得られる偏光板が報告されている (特願平5-208844号)。これは銅とハロゲンとを有するガラスを加熱してハロゲン化銅粒子を析出させ、ガラスが適当な粘度となるよう温度を調節しながら延伸した後、ハロゲン化銅粒子の一部又は全部を還元することによって得られるもので、得られたガラス中にはアスペクト比で2:1~15:1の金属銅粒子が分散しており、近赤外光に対して高い消光比を有することが明らかとなっている。この偏光板は、上記のラミボールに比べると作製工程が単純で大量生産が可能であるものの、割れやすいため切り出しや研磨には困難が伴い、出来上がった偏光板を光導波路に挿入、固定する際にも取扱いに細心の注意を要する。このように無機系の偏光板は高性能であるが、必ずしも大量生産を目的として作製される導波型光デバイスに最適の偏光板とは言えない。

【0003】一方、非晶性高分子であるポリカーボネー

トやポリビニルアルコールにヨウ素や二色性色素を混入し、フィルムにしたのち延伸処理を施すことによって可視光に対する偏光性を持たせることが可能であり、実際これらの高分子を用いた液晶ディスプレイ用の大型偏光性フィルムが作製されている。また、ポリスチレン、セルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、アクリル系重合体、ポリアミド、ポリエステル、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物などからも偏光性フィルムが作製可能である。しかし、ポリビニルアルコール系、セルロース誘導体系のフィルムは耐湿性に、ポリプロピレン系のフィルムは強じん性に劣り、アクリル系のフィルムは機械的強度が低いために延伸処理が難しく、ポリカーボネート系のフィルムは耐薬品性に劣るなどの問題を有している。また、ポリ塩化ビニル系、ポリスチレン系のフィルムは耐熱性が特に低く、本発明の目的用途に不適である。比較的高い耐熱性を持つとされるポリアミド系、ポリエステル系においても、導波型光デバイスに必要とされる300℃以上の耐熱性を持つものは存在しない。また、これらの有機高分子材料により作製された偏光性フィルムは、その軟化点 (ガラス転移点である場合が多い) 以下であっても分子運動の活発化によって分子配向が緩和し、偏光性フィルムとしての特性が大幅に低下するという問題点を有している。加えてこれらの高分子フィルムに混入されるヨウ素や二色性色素は、波長0.4~0.8 $\mu\text{m}$ の可視光に対しては吸収を持つが、中長距離の光通信に用いられる波長1.0~1.7 $\mu\text{m}$ の近赤外光に対しては吸収を持たず、従ってこれらを混入した偏光性フィルムは、近赤外光を通信光として用いる導波型光デバイスに適用することはできない。ヨウ素をポリビニルアルコールに分散、配向して作製された偏光性フィルムの透過スペクトルを図1に縦軸が透過率 (% )、横軸が波長 ( $\mu\text{m}$ ) の関係で示す。このフィルムが1.0 $\mu\text{m}$ 以上の波長域で偏光性フィルムとして使用できないことは明らかである。以上の理由からこれまでに知られている有機高分子系の材料では、光導波路に組込んで使用することのできる偏光性フィルムの作製は困難であった。

【0004】本発明者らは既存のプラスチック光学材料に耐熱性と耐湿性が不足しているとの観点から、これまで光導波路に適用可能なポリイミド光学材料の開発を進めてきた。既に特開平3-72528号公報及び文献 (T. マツウラ (T. Matsuura) ほか、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、第24巻、第5001~5頁 (1991)、及びT. マツウラほか、同上誌、第25巻、第3540~5頁 (1992)) において、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニルをジアミン成分として各種のフッ素化ポリイミドを合成したところ、300℃以上の耐熱性と0.7%以下の低い吸水率を持ち、しかも光透過性に優れたポリイミドフィルムが得られることを報告している。ま

た、特開平4-9807号公報においては、該ジアミンと2種類のテトラカルボン酸二無水物を用いて合成したポリイミドをコア及びクラッドに用いることにより、近赤外光用の良好な光導波路が形成できることを報告している。更には、特開平5-1148号公報において、光通信波長域（波長1.0～1.7μm）の全域で光の吸収ピークを持たず、フッ素化ポリイミドと同等の耐熱性及び低吸水性を持つ全フッ素化ポリイミドを報告している。これにより、従来分子構造に固有の吸収ピークがあるため耐熱性プラスチック材料の使用が困難であった波長帯においても、損失の非常に小さなプラスチック光学材料を提供することが可能となった。加えてポリイミドは柔軟性を持つため加工や取扱いが容易なばかりでなく、他の有機高分子材料に比べて強じん性に優れるという長所も有していた。一方、特開平6-39368号公報においては、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニルをジアミン成分として用いたフッ素化ポリアミド酸のフィルムに延伸操作を施しながら加熱、イミド化することによって、大きな面内複屈折を持つポリイミドフィルムを作製することが可能であり、これを用いて光波長板が作製できることを明らかにした。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、無機系の偏光板については、材料の加工のしにくさ、取扱いの難しさ、高価格の点で、またプラスチック材料を用いた偏光性フィルムについては、材料の耐熱性、耐湿性、機械的強度と消光比の安定性、利用可能な波長域の点で問\*

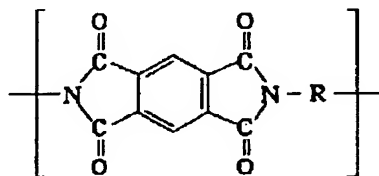
\*題があった。結果として、光導波回路に組込んで十分な光透過性があり、耐熱性、耐湿性、加工性、機械的強度を合せ持つと共に、加工と取扱いが容易であり、しかも近赤外光に対して使用することのできる偏光子は知られていなかった。本発明はこれらの問題点を解決し、製造と加工が容易で、耐熱性、耐湿性、柔軟性、機械的強度に優れ、しかも近赤外光に対して使用することのできる偏光性フィルムとそれを組込んだ高性能の導波型光デバイスを提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、その第1から第3は偏光性フィルムに関する発明であって、第1はポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを、第2は下記一般式（化1）：

## 【0007】

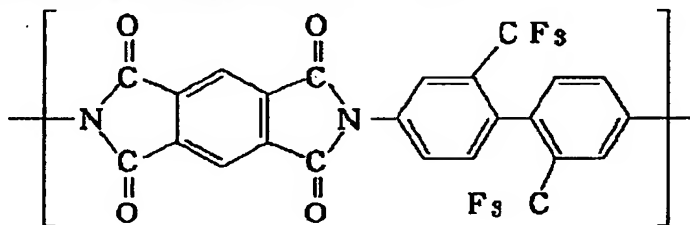
## 【化1】



【0008】（式中、Rはベンゼン環を含む2価の有機基を示す）で表される繰り返し単位を有するポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを、第3は下記構造式（化2）：

## 【0009】

## 【化2】



【0010】で表される繰り返し単位を有するポリイミドとその中に分散した金属性微粒子から構成されることを特徴としている。また本発明の第4から第7は、本発明の第1から第3に示した偏光性フィルムの製造方法に関する発明であって、第4はテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンから合成されるポリアミド酸溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれか（以下、これを金属性ドーパントと呼ぶ）を溶解し、これを製膜、一軸延伸後、金属棒等で固定した状態で熱イミド化することを、第5は同様にして得られたポリアミド酸溶液に金属ドーパントを溶解し、これを製膜後、一軸方向に延伸しながら熱イミド化することを、第6は同様にして得られたポリアミド酸溶液に金属性ドーパントを溶解し、これを製膜

後、一軸方向のみを金属棒等で固定した状態で熱イミド化することを、第7は同様にして得られたポリアミド酸溶液に金属性ドーパントを溶解し、これを面内に熱膨脹率異方性を持つ基板に塗布し、それを熱イミド化することを特徴としている。本発明の第8は、基板上に作製された光導波路と偏光性フィルムから構成される導波型光デバイスに関する発明であって、上記第1～第3の発明のいずれかに記載の偏光性フィルムが、光導波路の長手方向に対して垂直あるいは垂直に近い角度で該導波路に挿入されていることを特徴としている。

【0011】従来の技術で明らかにしたように、ポリイミド、特に分子構造にフッ素を含んだフッ素化ポリイミドは近赤外光に対する光透過性が高く、耐熱・耐湿性と柔軟・加工性を合せ持つ優れた光学材料であり、しかも延伸処理によって高度に配向したフィルムが得られると

いう特長を有している。一方、銀や銅、アルミニウムに代表される金属、あるいは金属性化合物は近赤外域において特性的な吸収を示すことが知られている。そこで本発明者らは、テトラカルボン酸の誘導体の一つである酸二無水物とジアミンから合成されるポリアミド酸の溶液に、有機溶媒に可溶な無機金属化合物、有機金属化合物、無機金属化合物と有機化合物との錯体、有機金属化合物と有機化合物との錯体のいずれかを溶解し、これを乾燥させて得られたフィルムに対して、種々の方法により一軸方向の延伸処理と熱処理を行ったところ、フィルムの面内に直線偏光に対する透過率の異方性（偏光特性）が現れ、このフィルムが偏光性フィルムとして使用可能であることを見出した。次いで、この偏光性フィルムを基板上に作製された導波型光デバイスに組込むことにより、偏光特性を有する光デバイスを作製した。

【0012】本発明に用いるテトラカルボン酸及びその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物等としては、例えば以下のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての名称を示す。ピロメリット酸、トリフルオロメチルピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス〔3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェノキシ〕ピロメリット酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2, 3, 3', 3, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 7-テトラカルボキシナフタレン、1, 4, 5, 6-テトラカルボキシナフタレン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシビフェニル、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5, 5'-ビス（トリフルオロメチル）-3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ベンゼン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、3, 4, 9, 10-テトラカルボキシペリレン、2, 2-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ジフェニルエーテル、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス（3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス（3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）オクタフルオロビフェニル、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロエチル）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロフェニル）ピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1, 4-ジ（トリフルオロメトキシ）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロエトキシ）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロフェノキシ）ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテト

シ）フェニル〕プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス〔4-（3, 4-ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ジフェニルエーテル、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ジメチルシラン、1, 3-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス（3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス（3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）オクタフルオロビフェニル、1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエチル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロエチル）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェニル-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロフェニル）ピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-トリフルオロメトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1, 4-ジ（トリフルオロメトキシ）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-ペンタフルオロフェニルピロメリット酸、1-ペンタフルオロエトキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロエトキシ）ピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-フルオロピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエチルピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-トリフルオロメトキシピロメリット酸、1-ペンタフルオロフェノキシ-4-ペンタフルオロエトキシピロメリット酸、1, 4-ジ（ペンタフルオロフェノキシ）ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテト

ラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)スルフィド、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)テトラフルオロベンゼン、3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル-3', 4'-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ-ジフルオロメタン、ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロアントラセン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ヘキサフルオロフェナントレン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロピフェニレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾフラン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-テトラフルオロアントラキノン、2, 3, 6, 7-テトラカルボキシ-ペンタフルオロアントロン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロフェノキサチン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロチアントレン、2, 3, 7, 8-テトラカルボキシ-テトラフルオロジベンゾ〔b, e〕1, 4-ジオキサン等である。

【0013】また、本発明に用いるジアミンとしては、例えば以下のようなものが挙げられ、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4-(1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、4-(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ)-1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、ジアミノテトラ(トリフルオロメチル)ベンゼン、ジアミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロヘキシル)ベンゼン、2, 5-ジアミノ(パーフルオロブチ

ル)ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノピフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノピフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス(アニリノ)エタン、2, 2-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(アニリノ)オクタフルオロブタン、1, 5-ビス(アニリノ)デカフルオロペンタン、1, 7-ビス(アニリノ)テトラデカフルオロヘブタン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス(p-アミノフェニル)ベンゼン、p-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ビス(アミノフェノキシ)テトラキス(トリフルオロメチル)ベンゼン、4, 4', 4'-ジアミノ-p-クォーターフェニル、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ピフェニル、2, 2-ビス{4-(p-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(2-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)-3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル}ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)ピフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス



## 11

## 12

{4-(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、ビス{(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ}ビフェニル、ビス[{(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ}フェニル]ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、ビス[{2-(アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロイソプロピル]ベンゼン、ビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルフィド、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、テトラフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、ヘキサフルオロ-1,5-ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロ-2,6-ジアミノナフタレン、3-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチルトリフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、3,4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、3,5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2,4-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4,5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4,6-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2,3-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、2,5-ビス(トリフルオロメチル)-ジフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、3,4,5-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1,2-フェニレンジアミン、3,4,6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2,4,5-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2,4,6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4,5,6-トリス(トリフルオロメチル)-フルオロ-1,3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1,2-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1,3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1,4-フェニレンジアミン、3-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミ

ン、4-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、5-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、3-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1,4-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、3,4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、4,4'-ジアミノ-オクタフルオロビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3,4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)エーテル、3,3'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-オクタフルオロベンゾフェノン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、3,4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルスルホン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、3,4'-ジアミノ-オクタフルオロジフェニルスルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)テトラフルオロエタン、2,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジ-アミノ-ドデカフルオロ-p-テルフェニル、4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ-4'-アミノ-テトラフルオロフェニル-ジフルオロメタン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ジフルオロメタン、1,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロエタン、2,2-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェノキシ)-テトラフルオロベンゼン、2,6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2,6-ジアミノ-オクタフルオロアントラセン、2,7-ジアミノ-オクタフルオロフェナントレン、2,6-ジアミノ-ヘキサフル



オロピフェニレン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロジベンゾフラン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロアントラキノン、2, 6-ジアミノ-オクタフルオロアントロン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロフェノキサチン、2, 7-ジアミノ-ヘキサフルオロチアントレン、2, 7-ジアミノ-テトラフルオロジベンゾ [b, e] 1, 4-ジオキサンなどである。

【0014】中でも、得られる偏光性フィルムに高い消光比を発現させるためには、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンのいずれか又はその双方が、主鎖骨格に回転可能な結合を持たないか、あるいは回転可能な結合を1つだけ持つ直線性の高い構造であることが好ましい。例えば、ジアミンの主鎖骨格に回転可能な結合が2つ以上含まれる場合(エーテル基、チオエーテル基、メチレン基、スルホン基、カルボニル基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基などが含まれる場合を指す)、テトラカルボン酸としては、主鎖骨格が1つのベンゼン環からなるピロメリット酸やそのベンゼン環に結合する2つの水素が他の有機置換基あるいはハロゲンに置換された誘導体、あるいは主鎖骨格がビフェニル構造である2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸や、そのベンゼン環に結合する4つの水素が他の有機置換基あるいはハロゲンに置換された誘導体を用いることが好ましい。また、酸無水物の主鎖骨格に回転可能な結合が2つ以上含まれる場合、ジアミンとしては、主鎖骨格が1つのベンゼン環からなるジアミンベンゼンやそのベンゼン環に結合する4つの水素が他の有機置換基あるいはハロゲンに置換された誘導体、あるいは主鎖骨格がビフェニル構造であり、しかもそのベンゼン環に結合する水素の一部若しくは全部が他の有機置換基あるいはハロゲンに置換された誘導体が好ましい。但し、テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンの双方が、その主鎖骨格に回転可能な結合を持たないか、あるいは回転可能な結合を1つだけ持つ直線性の高い構造であることが最も好ましいことは、このような構造のポリイミドが大きな配向性を示すことから明らかである。

【0015】加えて、空気中の水分吸収に伴って生ずる近赤外光の透過性低下を防ぐと共に、光透過性の高い領域を可視域の低波長側へ広げるためには、原料であるテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンのいずれか、又はその双方に複数のフッ素原子が結合したものをを用いることが好ましい。特に実施例において明らかにするように、ジアミンとして2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いた場合には、高い光透過性、低い吸水率を持った偏光性のポリイミドフィルムを得ることができる。また、光通信波長を含む近赤外光に対する吸収損失を限界にまで低減した光波長板を作製するためには、原料としてテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンのいずれか又はその双方が、アミノ基を除いてすべてフッ素化されたものをを用い

ることが好ましい。

【0016】ポリアミド酸の溶液に金属性ドーバントを溶解させ、これを熱処理することによって、系内に金属性化合物の微粒子が分散したポリイミドが得られることは、アンジェロによって初めて報告され(R. J. アンジェロ(R. J. Angelo)、米国特許第3, 073, 785号明細書)、最近ではテイラーら(例えば、L. T. テイラー(L. T. Taylor)ら、ジャーナル オブ マテリアル リサーチ(J. Material Research)、第3巻、第211~214頁(1988))によって精力的に研究されているが、その光透過特性、特に近赤外光に対する光学的な特性については報告されていない。また、このようにして得られたポリイミドのフィルムに延伸処理を施した例も知られていない。

【0017】本発明に用いる金属性ドーバントとしては、ポリアミド酸を溶解することのできる有機溶媒に可溶であり、しかも近赤外域に吸収を持つものであれば使用が可能であり、例えば以下のようなものが挙げられる。金属のハロゲン化物、金属の硝酸化合物、金属の酢酸化合物、金属のトリフルオロ酢酸化合物、金属のアセチルアセトン化合物、金属のトリフルオロアセチルアセトン化合物、金属のヘキサフルオロアセチルアセトン化合物であり、金属として銀、銅、金、アルミニウム、パラジウム、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、スズ、コバルト、チタン、マグネシウム、リチウム等を用いたものが使用可能である。また、以上の化合物とアセチルアセトン、1, 1, 1-トリフルオロアセチルアセトン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルアセトンを混合することによって得られた錯体なども使用可能である。

【0018】まず、上記のテトラカルボン酸又はその誘導体とジアミンを溶液中で反応させることによりポリアミド酸の溶液を製造する。ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはテトラカルボン酸の二無水物を等モルのジアミンとN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させるが、これらを真空中、気相あるいは無溶媒高圧下において反応させることも可能である。本発明においては、テトラカルボン酸又はその誘導体及びジアミンとも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸又はその誘導体を混合して用いることが可能である。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸又はその誘導体のモル数の合計が等しいか又はほぼ等しくなるようにする。次いで、得られたポリアミド酸の溶液に上記の金属性ドーバントを添加し、完全に溶解するまでかくはんする。かくはんは1時間以上が好ましい。ポリアミド酸に対するドーバントの混合比率は、ポリアミド酸1モルに対して0.1~0.3モルが適当で

あり、これ以下では偏光特性が非常に小さく、これ以上では金属性化合物の凝集によって得られるフィルムの透過性が極端に低下するか、又は蒸発によって系外に排出される。また、金属性ドーパントをポリアミド酸の合成反応の初めから、つまり酸無水物とジアミンの混合の段階から溶解させておくことも可能であるが、酸無水物やジアミンと金属性ドーパントが錯体を形成することによって、ポリアミド酸の合成反応を阻害する可能性があるため、あまり好ましくない。

【0019】偏光性を持つポリイミドの製造方法としては、金属性ドーパントを含んだポリアミド酸フィルムをある程度の溶媒を含んだ状態で、フィルムを一軸方向に延伸する処理と熱イミド化処理を同時にあるいは連続的に行うことが有効である。具体的には、金属性ドーパントを含むポリアミド酸フィルムを一軸延伸した後、金属枠等で一軸あるいは二軸方向を固定した状態で熱イミド化する方法、金属性ドーパントを含むポリアミド酸フィルムに一軸方向の引張応力をかけたまま熱イミドを行うことにより、延伸とイミド化を同時に行う方法、金属性ドーパントを含むポリアミド酸フィルムを一軸方向のみを金属枠等で固定して熱イミド化を行うことにより、その過程で起こるイミド化によるフィルム収縮と溶媒の蒸発を利用して延伸とイミド化を同時に行う方法、金属性ドーパントを含むポリアミド酸の溶液を面内に熱膨張率異方性を有する基板に塗布し、そのまま熱イミド化することにより、その過程で起こる基板の熱膨張の異方性を利用して延伸とイミド化を行う方法、が有効であることが、本発明の実施例から明らかとなっている。ここで、延伸処理を熱イミド化処理と同時に行うことは、偏光性を得るために有効であるが、既にイミド化が終了した偏光性を持たないポリイミドフィルムに対して延伸処理を施すことは、得られる偏光性が前記の方法に比べて非常に小さいことから有効でない。金属性ドーパントを含むポリアミド酸フィルムの室温付近における一軸延伸の方法としては、ポリアミド酸溶液を基板に塗布し、溶媒をある程度乾燥させた後に、フィルムを基板からはく離して延伸を行う方法のほかに、延伸が容易な高分子（例えばポリビニルアルコールやポリカーボネートなど）のフィルム上にポリアミド酸溶液を塗布し、溶媒をある程度乾燥させた後で、ポリアミド酸を基板ごと延伸しその後にはく離する方法や、基板からはく離したポリアミド酸のフィルムを良溶媒と貧溶媒からなる混合溶媒に浸漬し、膨潤がある程度進んだ後で延伸する方法を用いることができる。室温付近におけるポリアミド酸の一軸延伸あるいは高温におけるポリイミドフィルムの一軸延伸についてはこれら以外の方法もあり、結果としてポリアミド酸あるいはポリイミドの分子鎖が一軸方向に強く配向し、それに伴って金属性化合物も配向していれば、どのような方法でも使用することが原理的に可能である。例えば、金属性ドーパントを含むポリアミド酸の溶液を耐

熱性プラスチックや金属の基板に塗布し、溶媒をある程度乾燥させたのちに基板ごと曲げて応力をかけ延伸させたまま熱イミド化する方法や、ロール延伸機、テンター延伸機等を用いた通常の延伸操作も有効である。

【0020】面内に熱膨張率の異方性を有する基板としては方解石が有効であるが、そのほかにも無機材料では水晶、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム、酸化チタンのような単結晶材料、金属材料では一軸方向にガラス繊維などを埋込んだ繊維強化メタル（FRM）、有機材料では液晶性ポリエステルや液晶性ポリアリレート、一軸方向にガラス繊維などを埋込んだ繊維強化プラスチック（FRP）などが有効である。また、電圧を加えることにより一方向に伸縮する圧電材料や、熱を加えることにより一方向に伸縮する焦電材料も有効である。

【0021】ポリイミドを用いた偏光性フィルムを作製するに当たっては、フィルムの膜厚の制御が必要となる場合が多い。ポリイミドの膜厚制御は、一般にその前駆体であるポリアミド酸溶液のスピンコート条件を最適化することによって行われるが、更に高精度の膜厚制御が求められるものについては、設計値よりもやや厚めに作製したポリイミドフィルムを、反応性イオンエッチングやUVアッシャー、酸素アッシャー等を用いて所定の膜厚まで削っていくことにより作製が可能である。なお、本発明にかかる偏光性フィルムは、光導波路あるいは導波型光デバイスの光路途中に挿入することを主な目的として作製したものであるが、従来の偏光性フィルムとしても使用することができる。

#### 【0022】

【実施例】引続き、実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。なお種々のポリイミドの組合せにより、また延伸方法の部分的な変更により数限りない本発明の光波長板が得られることは明らかであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。得られたポリイミドフィルムの偏光特性は、波長1.3  $\mu\text{m}$ 、出力1mWの半導体レーザを光源として用い、この出射光をグラントムソン偏光子により直線偏光とした後、ポリイミドフィルムを透過させる光学系を組み、フィルムの光透過部分を回転させた場合の透過光強度の変化を測定することにより求めた。なお、実施例で用いたポリイミドの中で、ジアミンとして2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いたフッ素化ポリイミドが、300℃を超える耐熱性と0.7%以下の吸水率を持つことは、特開平3-72528号公報、及び前記文献（T. マツウラほか、マクロモレキュールズ、第24巻、第5001～5頁（1991）、及びT. マツウラほか、同上誌、第25巻、第3540～5頁（1992））で明らかにしたとおりである。

#### 【0023】実施例1

窒素雰囲気中で硝酸銀0.849g（0.005モル）に1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロアセチルア

セトン1.040g(0.005モル)とN,N-ジメチルアセトアミド0.436g(0.005モル)を加え、かくはん子でかくはんして完全に溶解した後、これにピロメリット酸二無水物(PMDA)と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TFDB)から合成されるポリアミド酸のN,N-ジメチルアセトアミド溶液(固形分濃度10%)を、硝酸銀とポリアミド酸のモル比が1:5となるように加え、室温で12時間かくはんした。これを直径4インチのシリコンウェハにスピンコート法により塗布し、70℃、1時間の熱処理をしてはく離できる程度に溶媒を蒸発させた。得られたフィルムの厚さは約10μmであった。基板からはく離したフィルムを縦6cm、横3cmの短冊状に切り出し、引張試験機(インストロン)にかけて室温状態のまま一軸延伸を行った結果、10%の伸びが観測された。これを長方形の金属枠に固定し、窒素雰囲気

#### 【0024】実施例2

実施例1における硝酸銀の代りに酢酸銀を用いて作製したポリアミド酸のはく離フィルムを、縦6cm、横3cmの短冊状に切り出し、その一端を上方として金属枠に固定すると共に、それに対向する他端をフィルムの表裏から2枚の金属片で挟んでこれに120gのおもりをつけ、吊り下げることにより引張応力をかけた。これをこの状態のまま窒素雰囲気

#### 【0025】実施例3

実施例1における硝酸銀の代りにトリフルオロ酢酸銀を用いて作製したポリアミド酸のはく離フィルムを、縦6

cm、横3cmの短冊状に切り出し、長方形の金属枠に一軸方向だけを固定した。これを窒素雰囲気

#### 【0026】実施例4

実施例1と同様の方法で作製したポリアミド酸の溶液を、縦横の長さが5cm、厚さ3mm、結晶のc軸が面内に出ている方解石基板上に塗布し、これを窒素雰囲気

#### 【0027】実施例5

火炎堆積法と反応性イオンエッチングにより作製された石英系の埋込み型光導波路に幅20μm、深さ150μmの溝を導波路の長手方向に対して直角に切っており、実施例1により得られたポリイミドフィルムをその延伸軸が導波路基板に対して直角をなすように切断して溝を挿入し、波長1.30μmのTE偏光、及びTM偏光を一方の導波路端面から入射したところ、出射光の消光比は3:1であった。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、製造が容易で柔軟性があり、しかも300℃以上の高い耐熱性を持った偏光性フィルムを提供することができ、主に導波型光デバイスの低価格化と作製プロセスの効率化といった点に寄与することができる。また光導波回路に偏光性フィルムを挿入することによって、その機能、性能を向上させることができるばかりでなく、新しい型の導波型光デバイスの作製にも寄与することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ヨウ素をポリビニルアルコールに分散、配向して作製された偏光性フィルムの透過スペクトルを示す図である。

【図1】

